

11,13

## Рост из растворов кристаллов новых линейных фенилен-оксазольных олигомеров с центральным бензотиадиазольным фрагментом

© А.А. Кулишов<sup>1</sup>, В.А. Постников<sup>1,¶</sup>, М.С. Лясникова<sup>1</sup>, В.В. Гребенев<sup>1</sup>, М.С. Скоротецкий<sup>2</sup>,  
О.В. Борщев<sup>2</sup>, С.А. Пономаренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

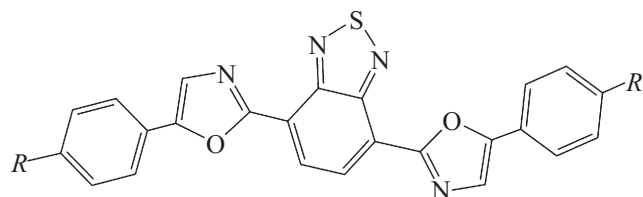
Впервые представлены результаты по растворимости и росту из растворов органических кристаллов новых олигомеров с единым сопряженным ядром, состоящим из бензотиадиазольного, фениленовых и оксазольных звеньев, и имеющих различные концевые заместители. Методами ДСК и ТГА установлены параметры плавления и исследована термическая стабильность при нагревании.

**Ключевые слова:** сопряженные линейные олигомеры, фенилен, оксазол, бензотиадиазол, ДСК, растворимость, рост кристаллов.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48599.25ks

### 1. Введение

Для развития органической оптоэлектроники необходимы новые материалы, совмещающие в себе хорошие полупроводниковые свойства и высокий квантовый выход фотолюминесценции. Для достижения максимальной подвижности транспорта зарядов в органических полупроводниках требуются материалы с высоким структурным совершенством — монокристаллы. В этой связи линейные  $\pi$ -сопряженные олигомеры представляют большой интерес, поскольку на их основе можно сформировать с помощью различных ростовых методик сравнительно качественные монокристаллические структуры [1–4]. С точки зрения выращивания кристаллов методы роста из растворов представляются наиболее привлекательными в силу своей сравнительной простоты и низкой себестоимости.



$R = -\text{CH}_3$  (I);  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (II);  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$  (III);  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$  (IV)

**Рис. 1.** Химическая структурная формула единого сопряженного ядра исследованных олигомеров с различными концевыми заместителями.

Данная работа посвящена исследованию роста из растворов органических кристаллов новых линейных олигомеров с единым  $\pi$ -сопряженным ядром, состоящим из фрагментов фенилена, оксазола и бензотиадиазола с различными концевыми заместителями: метильными (I), триметилсилильными (II), *n*-гексильными (III) и 2-этилгексильными (IV) (рис. 1). Наличие концевых разветвленных 2-этилгексильных заместителей существенно повышает растворимость олигомера и может способствовать улучшению характеристик роста кристаллов из раствора. Таким образом, основная задача данного исследования — выявить влияние концевых заместителей на растворимость и ростовые характеристики кристаллов, а также определить наиболее перспективные вещества для получения качественных монокристаллических образцов для дальнейших исследований их полупроводниковых и оптических свойств.

### 2. Экспериментальная часть

#### 2.1. ДСК и ТГА

Тепловые свойства кристаллов исследовались в диапазоне температур от 20 до 320°C методом синхронного термического анализа; одновременно измерялись тепловой поток (ДСК) и потеря массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1. Эксперименты проводились на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого азота при скорости нагревания и охлаждения 2°C/min.

Параметры плавления исследуемых олигомеров и растворимость *S* в толуоле и *n*-гексане при 22°C (*M* — молярная масса)

Концевой заместитель	–C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (IV)	–C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (III)	–Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (II)	–CH <sub>3</sub> (I)
<i>M</i> , g/mol	648.6	590.8	566.8	450.5
<i>T<sub>m</sub></i> , °C	169.1	206.1	280.3	303.9
$\Delta H_m$ , J/g	52.4	76.3	66.4	–
<i>S</i> , g/L	толуол	1.80	3.80	0.18
	<i>n</i> -гексан	0.67	0.10	0.02

## 2.2. Растворимость и рост кристаллов

Для проведения экспериментов по росту кристаллов предварительно была определена растворимость исследуемых олигомеров в толуоле (ОСЧ) и *n*-гексане (ОСЧ) путем взвешивания сухого кристаллического осадка после полного выпаривания насыщенного раствора. Вес насыщенного раствора и сухого осадка определяли на аналитических весах AUW-220D (Shimadzu) с пределом допустимой погрешности  $\pm 0.1$  mg (класс точности по ГОСТ 24104-1). Для получения кристаллов исследуемых веществ был применены два метода роста из раствора: метод медленного изотермического испарения растворителя и метод „растворитель–осадитель“. В методе роста „растворитель–осадитель“ обеспечивается условие медленной диффузии осадителя из паровой фазы через границу раздела фаз в раствор [1,4]. Рост кристаллов происходил в объеме раствора на дне сосуда. В качестве осадителя в методе „растворитель–осадитель“ использовали этанол, изопропанол и бутанол-1 (ЧДА). Раствор олигомера подготавливался в стеклянном флаконе объемом 20 mL с помощью ультразвуковой ванны ПСБ-2835-05 до полного исчезновения осадка. После охлаждения до комнатной температуры производили фильтрацию раствора с помощью одноразового PTFE-фильтра с диаметром пор 0.45  $\mu$ m и заливали в стеклянный мерный стакан объемом 50 mL, который далее размещался внутри герметичной стеклянной ростовой камеры, на дно которой предварительно был налит осадитель. Затем данная камера с раствором исследуемого вещества выдерживалась в термостате при 20°C от 3 до 9 суток. При росте методом медленного изотермического испарения растворителя использовали толуол и *n*-гексан. Раствор, подготовленный аналогичным образом, заливался в стеклянный флакон объемом 20 mL, который закрывался крышкой с небольшим отверстием ( $d < 1$  mm), после чего выдерживался в термостате при 20°C от 5 до 20 дней. По окончании ростового периода со дна раствора кристаллы извлекались с помощью покровного стекла или металлической сеточки.

## 2.3. Оптическая и лазерная конфокальная микроскопия

Морфологию кристаллов изучали с помощью оптического микроскопа Olympus BX61 и лазерно-

го сканирующего конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100.

## 3. Результаты

На рис. 2 представлены кривые ДСК исследуемых олигомеров. При нагревании у всех веществ наблюдаются четкие эндотермические пики, характеризующие процесс плавления. Потеря вещества на испарение в цикле нагрева выше температуры плавления и последующего охлаждения у производных с массивными концевыми заместителями (II, III и IV) не превышает 3%, а у метилзамещенного производного (I) — около 50%. Значения температуры *T<sub>m</sub>* и энтальпии  $\Delta H_m$  плавления веществ приведены в таблице. Как видно из рис. 2 и таблицы, температура плавления олигомера увеличивается с уменьшением молярной массы концевых заместителей.

Экспериментально установленные сведения по растворимости исследуемых олигомеров в толуоле и *n*-гексане при комнатной температуре приведены в таблице. Как видно из таблицы, оптимальная растворимость наблюдается у производного с концевыми триметилсилильными группами, а олигомер с метильными концевыми заместителями — наименее растворимый. Олигомер с 2-этилгексильными концевыми заместителями имеет

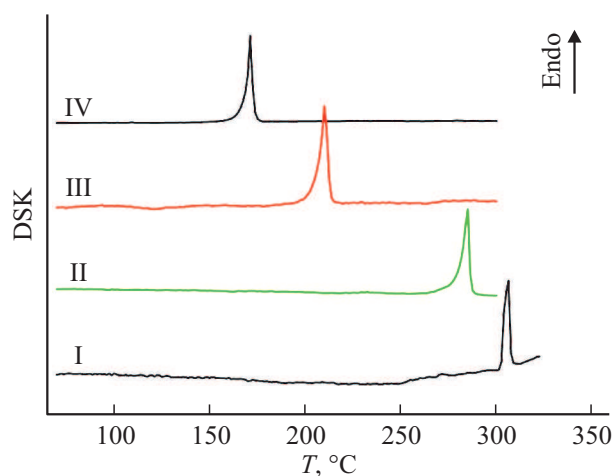
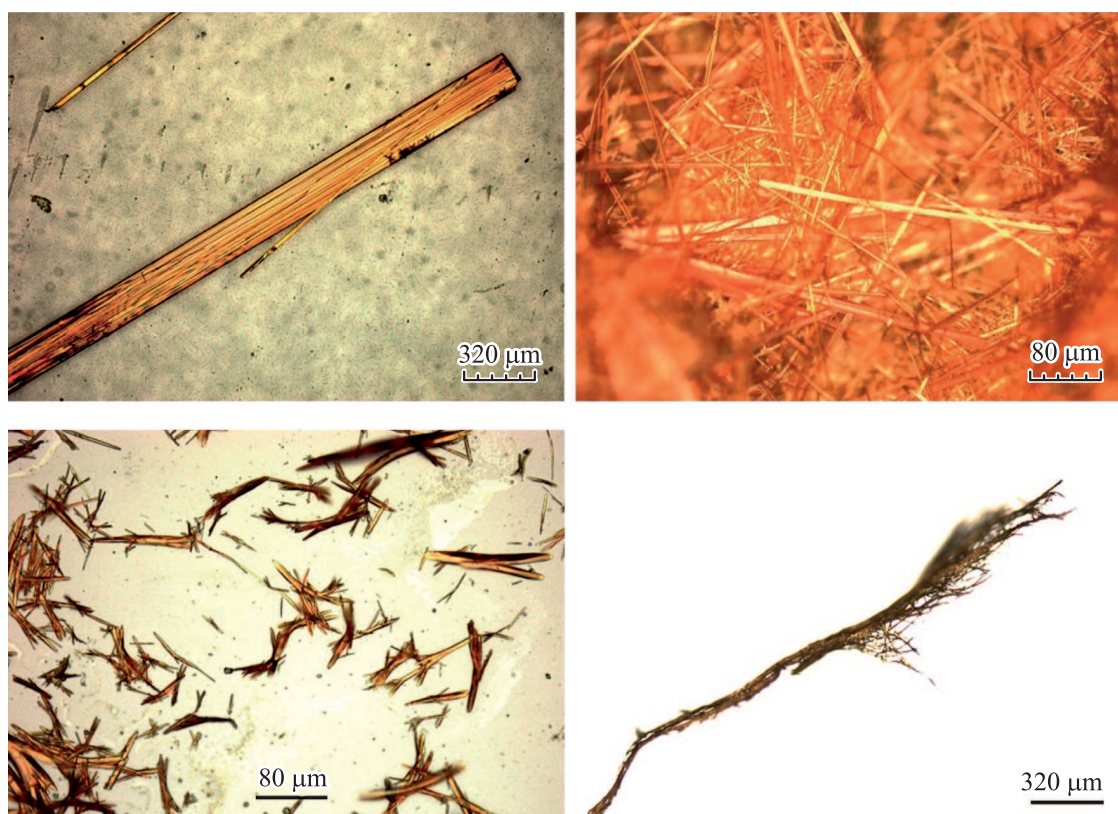


Рис. 2. Кривые ДСК, характеризующие плавление олигомеров с концевыми заместителями –CH<sub>3</sub> (I), –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II), –C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (III), и –C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (IV).



**Рис. 3.** Оптические микроизображения кристаллов исследованных олигомеров с концевыми заместителями  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (a),  $-\text{CH}_3$  (b),  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$  (c) и  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$  (d).

наибольшую растворимость в толуоле, которую точно определить не удалось из-за небольшого количества исходного материала. На рис. 3 представлены оптические микроизображения кристаллов исследуемых веществ. Из растворов олигомеры I, II и III растут в виде игольчатых кристаллов (рис. 3, a–c). Сравнительно качественные и крупные образцы кристаллов были получены методом „растворителя–осадителя“ для триметилсилильного производного (II). Для данного вещества в нескольких опытах удалось вырастить игольчатые кристаллы длиной до 7 mm (рис. 3, a) в течение 3 дней. Толщина и ширина игл при этом достигает 70 и 300  $\mu\text{m}$ , соответственно. При кристаллизации олигомеров с метильными и гексильными концевыми заместителями формируется обильный мелкокристаллический осадок (рис. 3, b, c). Как видно из изображений на рис. 3, b и c, микрокристаллы данных веществ имеют невысокое качество. Олигомер IV кристаллизуется в виде тонких волокон, которые в процессе роста слипаются и образуют дендритоподобные агрегаты длиной в несколько mm, один из которых в качестве примера представлен на рис. 3, d.

#### 4. Выводы

Методом ДСК установлено, что по мере увеличения молярной массы концевых групп заместителей у ис-

следуемых олигомеров с единым сопряженным ядром происходит снижение температуры плавления. В представленной группе веществ наилучшие характеристики роста из растворов наблюдаются у производного с концевыми триметилсилильными заместителями. Данное вещество обладает сравнительно высокой растворимостью и легко кристаллизуется в виде монокристаллических игл длиной свыше 1 mm, и, соответственно, является перспективным для дальнейшей разработки на его основе устройств органической оптоэлектроники.

Наличие массивных *n*-гексильных и 2-этилгексильных концевых заместителей, судя по всему, является препятствующим молекулярным фактором для формирования крупных монокристаллических образцов.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20050 с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035) и „Центра исследования полимеров“ ИСПМ РАН в рамках научной школы НШ-5698.2018.3.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] V.A. Postnikov, Y.I. Odarchenko, A.V. Iovlev, V.V. Bruevich, A.Yu. Pereverzev, L.G. Kudryashova, V.V. Sobornov, L. Vidal, D. Chernyshov, Yu.N. Luponosov, O.V. Borshchev, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.A. Ivanov, D.Yu. Paraschuk. *Cryst. Growth Design* **14**, 1726 (2014).
- [2] L.G. Kudryashova, M.S. Kazantsev, V.A. Postnikov, V.V. Bruevich, Yu.N. Luponosov, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, M.S. Pshenichnikov, D.Yu. Paraschuk. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **8**, 10088 (2016).
- [3] M.S. Kazantsev, V.G. Konstantinov, D.I. Dominskiy, V.V. Bruevich, V.A. Postnikov, Yu.N. Luponosov, V.A. Tafeenko, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.Yu. Paraschuk. *Synthetic Met.* **232**, 60 (2017).
- [4] В.А. Постников, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.В. Гребенев, М.С. Лясникова, О.В. Борщев, Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, С.А. Пономаренко, А.Э. Волошин. *Кристаллография* **63**, 152 (2018).

*Редактор Д.В. Жуманов*